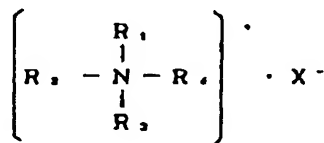


63-173312**[CLAIMS]**

- (1) An electrical double-layer capacitor which utilizes an electrical double layer that forms at an interface between a polarizable electrode and an electrolyte solution, the capacitor being characterized in that the solute in the electrolyte solution is comprised of an asymmetric ammonium salt of general formula (I),



(I)

wherein  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  and  $R_4$  are each independently a hydrogen atom (provided all are not H), an alkyl group of 1 to 15 carbons, an allyl group or an aryl group of 6 to 15 carbons, with the proviso that  $R_1$  to  $R_4$  are not all the same group; and X is  $BF_4$ ,  $PF_6$ ,  $ClO_4$ ,  $AsF_6$ ,  $SbF_6$ ,  $AlCl_4$  or  $R_fSO_3$  ( $R_f$  being a fluoroalkyl group of 1 to 8 carbons).

- (2) The electrical double-layer capacitor of claim 1, wherein the solute has a concentration of 0.1 to 3.0 M/L.

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-173312

⑨ Int. Cl.

H 01 G 9/00

識別記号

庁内整理番号

A-7924-5E

⑬ 公開 昭和63年(1988)7月16日

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 電気二重層コンデンサ

⑯ 特 願 昭62-3925

⑰ 出 願 昭62(1987)1月13日

⑱ 発 明 者 森 本 剛 神奈川県横浜市港南区日限山3-20-25  
 ⑱ 発 明 者 平 塚 和 也 神奈川県横浜市泉区弥生台72-7  
 ⑱ 発 明 者 真 田 恭 宏 神奈川県横浜市保土ヶ谷区川島町1404  
 ⑱ 発 明 者 有 賀 広 志 神奈川県横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1  
 ⑲ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
 ⑲ 出 願 人 エルナー株式会社 神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 梅村 繁郎 外1名

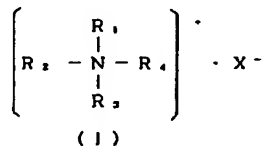
明 細 書

1. 発明の名称

電気二重層コンデンサ

2. 特許請求の範囲

(1) 分極性電極と電解液との界面で形成される電気二重層を利用する電気二重層コンデンサにおいて、電解液の溶質が一般式(1)で表される非対称型アンモニウム塩よりなることを特徴とする電気二重層コンデンサ。



ただし、前記一般式(1)において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ は、それぞれ水素原子(すべてがHであることはない)、または炭素数1~15のアルキル基、アリル(allyl)基、もしくは炭素数6~15のアリール(aryl)基を示し、前記 $R_1$ ~ $R_4$ がすべて同じ基であることはな

く、 $X$ は $BF_4$ 、 $PF_6$ 、 $ClO_4$ 、 $AsF_6$ 、 $SbF_6$ 、 $AlCl_4$ 、または $R_5SO_3$ ( $R_5$ は炭素数1~8のフルオロアルキル基)を示す。

(2) 前記溶質の濃度が0.1~3.0M/lである特許請求の範囲第1項記載の電気二重層コンデンサ。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電気二重層コンデンサに関するものである。

(従来の技術)

このような電気二重層コンデンサに用いる電解液としては従来、過塩素酸、6フッ化リン酸、4フッ化ホウ酸またはトリフルオロメタンスルホン酸のアルカリ金属塩、テトラアルキルアンモニウム塩など電気化学的に安定な溶質を、極性有機溶媒に溶解させたものが知られている(特開昭49-68254号、同50-44463号、同59-232409号などの公報)。

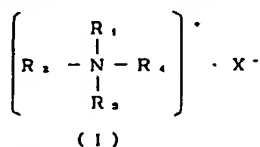
(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、これら公知の溶質を使用した電気二重層コンデンサにおいては、内部抵抗、容量値、長期信頼性などの点で十分な性能が得られないという問題点があった。

本発明は、前記の問題点を解決して、内部抵抗、容量値および長期信頼性に優れた電気二重層コンデンサを提供することを目的とするものである。

(問題点を解決するための手段)

前記の問題点を解決するため本発明は、分極性電極と電解液との界面で形成される電気二重層を利用する電気二重層コンデンサにおいて、電解液の溶質が一般式(1)で表される非対称型アンモニウム塩よりなることを特徴とする電気二重層コンデンサを提供するものである。



ただし、前記一般式(1)において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、および $R_4$ は、それぞれ水素原子、また

は炭素数1~15のアリール基、アリル(allyl)基、もしくは炭素数6~15のアリール(aryl)基を示し、前記 $R_1$ 、 $\sim R_4$ がすべて同じ基であることはなく、 $X$ は $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $AlCl_4^-$ 、または $R_5SO_3^-$  ( $R_5$ は炭素数1~8のフルオロアルキル基)を示す。

本発明で用いられる電解液の溶質としては、前記一般式(1)で表される非対称型アンモニウム塩よりなり、かつ $R_1$ 、 $\sim R_4$ のすべてが同じ基ではないことが必要であり、前記一般式(1)において $R_1$ 、 $\sim R_4$ は水素原子(ただし、すべてがHであることはない)、炭素数1~15好ましくは1~4のアルキル基、アリル基( $CH_2=CH-CH_2-$ )、炭素数6~15好ましくは6~10のアリール基である。

好ましいアルキル基としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などがあげられ、好ましいアリール基としては、たとえばフェニル基( $C_6H_5-$ )、トリル基( $CH_3 \cdot C_6H_4-$ )、ナフチル基( $C_{10}H_7-$ )などがあげ

3

られる。

また、 $R_1$ 、 $\sim R_4$ における組合わせとしては、たとえばメチルトリエチル、ジメチルジエチル、エチルトリメチル、ジエチルジブチル、プロピルトリブチル、トリフェニルエチルなどの基があげられるがこれらに限定されるものではない。これらの中で、ジメチルジエチル、エチルトリメチル、ブチルトリフェニルなどの基が、溶媒に対する溶解性および利用可能性の面から特に好ましい。

さらに前記一般式(1)において $X$ としては、4フッ化ホウ酸( $BF_4^-$ )、6フッ化リン酸( $PF_6^-$ )、過塩素酸( $ClO_4^-$ )、6フッ化ヒ酸( $AsF_6^-$ )、6フッ化アンチモン酸( $SbF_6^-$ )、4塩化アルミン酸( $AlCl_4^-$ )、または $R_5SO_3^-$  ( $R_5$ は炭素数1~8好ましくは1~4のフルオロアルキル基)が好適である。

このような溶質(電解質)の電解液中の濃度としては、0.1~3.0M/lが適当であり、特に0.5~1.5M/lとすることが好適である。この濃度が低過ぎると内部抵抗が増大することにより損

5

4

失( $\tan \delta$ )が増大し、一方、高過ぎると低温になったとき溶質が析出して安定性が低下するなどの不具合を生ずる恐れがある。

本発明で用いる電解液の溶媒としては、特に限定されるものではなく、たとえばプロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 $\beta$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、1,2-ジメトキシエタン、スルホラン、ニトロメタンなどが単独または適宜混合して好適に使用される。

本発明で用いる分極性電極の材質については、特に限定されないが、電解液に対して電気化学的に不活性で、かつ比表面積の大きな活性炭粉末あるいは活性炭繊維を使用するのが好ましい。

特に、活性炭粉末にポリテトラフルオロエチレン(PTFE)などの結着剤を添加し、ロール成型してシート化し、さらに好ましくは一軸または二軸方向に延伸処理を施した電極は、単位体積当りの容量、強度および長期信頼性に優れているので好適に使用される。

6

本発明で一对の分極性電極の間に介装されるセパレータとしてはポリプロピレン繊維不織布、ガラス繊維混抄不織布などよりなる通常のセパレータを使用することができる。

#### (実施例)

次に、実施例および比較例を図面に基づいて具体的に説明する。

本発明の実施例および比較例に共通のものとして第1図に示すようなコイン型電気二重層コンデンサのユニットセル（直径20mm、厚み2.0mm）を次のようにして作製した。まず、活性炭粉末（比表面積2000 $\text{m}^2/\text{g}$ ）に10重量%のポリテトラフルオロエチレンを添加して湿式混練によってシート化した。このようにして得られたシートを円板状に打ち抜いて分極性電極1および2（直径15mm、厚さ0.7mm）とし、この分極性電極1、2をポリプロピレン繊維不織布よりなるセパレータ3を介して互いに対向させてステンレス鋼製のキャップ4およびステンレス鋼製の缶5からなる外装容器中に収納する。次に、ユニットセル中に所定の電

解液を注入して分極性電極1、2およびセパレータ3中にこの電解液を十分に含浸させた後、ポリプロピレン製パッキング6を介してキャップ4および缶5の端部をかしめて封口し一体化した。

前述のようにして作製した電気二重層コンデンサのユニットセルを使用し、第1表に示すような非対称型アンモニウム塩を溶質とした種々の電解液を濃度1.0M/lとして用いた各セルについて、2.8Vの電圧を印加したときの初期容量および内部抵抗を測定した後、引続いてこのセルに2.8Vの電圧を印加しながら70℃で1000時間貯蔵した後の容量を測定し、初期容量からの容量劣化率（%）を算出した。これらの測定結果を第1表に示した。

なお、内部抵抗は、交流二端子法（同波数1KHz）によって測定し、結果を第1表に示した。

（本頁、以下余白）

7

8

第1表

	電 解 質	溶 媒	コンデンサの特性		
			初期容量	容量劣化率 (%)	内部抵抗 ( $\Omega$ )
実 施 例	1 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{BF}_4$	プロピレンカーボネート	2.43	3.9	4.9
	2 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{PF}_6$	"	2.47	5.2	4.8
	3 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{ClO}_4$	"	2.32	4.0	5.2
	4 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{AsF}_6$	"	2.29	4.5	5.1
	5 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{SbF}_6$	"	2.30	3.9	5.1
	6 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{AlCl}_4$	"	2.25	6.2	6.2
	7 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3$	"	2.42	3.9	4.7
	8 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N} \cdot \text{BF}_4$	"	2.48	4.3	5.1
	9 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{BF}_4$	"	2.39	4.0	5.1
	10 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BF}_4$	"	2.30	5.2	6.3
	11 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{BF}_4$	スルホラン	2.22	1.2	12.2
比 較 例	1 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{BF}_4$	プロピレンカーボネート	2.20	32.5	9.9
	2 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{BF}_4$	スルホラン	2.05	5.8	18.5

9

10

#### (発明の効果)

以上説明したように本発明によれば、内部抵抗が低く、高温条件下での容量劣化率が低い長期信頼性に優れた電気二重層コンデンサが得られる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による電気二重層コンデンサの一実施態様を示す部分断面図である。

- 1、2 …… 分極性電極、
- 3 …… セパレータ、
- 4 …… キャップ、
- 5 …… 缶、
- 6 …… パッキング。

特許出願人 旭硝子株式会社

代理人 梅村 繁



第 1 図

